



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 17 338 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 D 163/00
C 09 D 183/04
C 08 K 3/16

⑳ Aktenzeichen: 101 17 338.5
㉔ Anmeldetag: 6. 4. 2001
㉕ Offenlegungstag: 10. 10. 2002

DE 101 17 338 A 1

㉚ Anmelder:
FEW Chemicals GmbH, 06766 Wolfen, DE; Schütz
GmbH & Co. KGaA, 56242 Selters, DE

㉛ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

㉞ Erfinder:
Roth, Christoph, Dr., 06118 Halle, DE; Kraus,
Norbert, Dr., 06132 Halle, DE; Meier, Frank, 06110
Halle, DE; Krass, Peter, 54486 Mülheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Permeationsschutzschicht
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Permeationsschutzschicht für Kunststoffe, insbesondere für Kunststoffhohlkörper. Die Schutzschicht besteht aus 25 bis 80 Gew.-% aromatischen oder cycloaliphatischen Polyepoxiden, 20 bis 75 Gew.-% aminofunktionellen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid sowie 0 bis 5 Gew.-% einer vernetzbaren Fluorverbindung. Die Schutzschicht besitzt eine hohe Barrierewirkung und verhindert wirkungsvoll die Permeation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder Geruchsstoffen aus Verpackungsmaterialien.

DE 101 17 338 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Permeationsschutzschicht, insbesondere für Kunststoffe, und Anwendungen von Permeationsschutzschichten, die insbesondere dazu eingerichtet sind, den Austritt von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Lösungsmitteln sowie Geruchsstoffen aus Hohlkörpern zu verhindern.

[0002] Kunststoffe sind als Verpackungsmaterial heute unverzichtbar geworden. Der Vorteil ihres Einsatzes besteht in einer leichten Formgebung, einem geringen Gewicht, einer kostengünstigen Herstellung und gute mechanische Eigenschaften. Sie finden Anwendung sowohl als Hohlkörper wie auch in Form von Folien, wobei als Kunststoffe vorzugsweise Polyolefine wie Polypropylen oder Polyethylen, Polyester, Polyamide, Polycarbonat oder Polystyrol verwendet werden.

[0003] Für viele Anwendungen ist die mangelhafte Barrierewirkung von Kunststoffen nachteilig, die eine Permeation von Gasen, Aromastoffen oder Lösungsmitteln zulässt (siehe "Kunststoffe", 89 (1999) 4, S. 112). Bei Kunststofffolien wird dieser Nachteil weitgehend beseitigt, indem Mehrschichtfolien mit Sperrschichten durch Coextrusion hergestellt werden. Als Polymere mit einer solchen Barrierewirkung eignen sich besonders Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere oder Vinylidenchlorid-Copolymere. Des Weiteren ist bekannt, dass durch Bedampfung mit Metallen oder Metalloxiden im Vakuum Folien mit einer sehr guten Barrierewirkung erhalten werden (siehe GAK 2 (1997) 50, S. 102, "Coating" 10 (1997) S. 358, "Coating" 9 (1998) S. 314, "Neue Verpackung" 12 (1997) S. 22). Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Barrierewirkung von Folien besteht in der nachträglichen Beschichtung mit speziellen Lacken, wie beispielsweise Lithium- und Kaliumpolysilikaten (siehe US 5 882 798), Polysiloxanen in Kombination mit Aluminium- und Zirkoniumoxiden (siehe DE 196 15 192) oder Polymer/Polysiloxan-Hybridpolymeren. Als Polymere dafür sind u. a. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Polyurethane oder Polybutadien beschrieben (siehe WO 00/64647). Solche Folien sind besonders für aromadichte Verpackungen geeignet.

[0004] Zur Vermeidung der Freisetzung von flüchtigen Komponenten aus Hohlkörpern ist bekannt, eine Barrierewirkung durch Fluorierung oder Bedampfung mit SiO_x zu erzielen. So werden insbesondere bei der Herstellung von Kunststoff-Kraftstoffbehältern zahlreiche Verfahren praktiziert, die eine Permeation der Kohlenwasserstoffe vermindern sollen. Beispiele dafür sind neben der Fluorierung die Coextrusion mit EVOH (siehe "Kunststoffe" 88 (1998) 8, S. 1218) sowie eine Plasmapolymerisation mit fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen (siehe EP 739 655) oder Silazanen (siehe "Vak. Prax." 3 (1991) 1, S. 22).

[0005] Des Weiteren ist bekannt, durch Beschichtung mit speziellen Lacken die Permeation der Kohlenwasserstoffe durch das Polyolefin-Wandmaterial zu vermindern. Beispiele dafür sind Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von Polyepoxiden (DE 34 47 022), Diisocyanaten (EP 558 886), Formaldehyd-Harnstoff-Kondensaten (EP 35 292), Polysiloxanen (DE 39 25 901), Hybridpolymeren aus Polysiloxanen und Bisphenol A (DE 196 37 912), und Hybridpolymeren aus Polysiloxanen und Maleinsäure-Copolymeren (DE 196 28 481, DE 197 54 456).

[0006] Die bekannten Verfahren zur Vermeidung der Permeation von flüchtigen Stoffen aus Kunststoffbehältern sind mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. So lassen sich Metalloxidschichten durch Vakuumbeschichtung oder Plasmapolymerisation nur definiert und rissfrei in geringer Schichtdicke außen aufbringen.

[0007] Solche Schichten können somit bei der Befüllung oder auch durch Transport der Behälter leicht verletzt werden und so in ihrer Barrierewirkung signifikant beeinträchtigt werden. Bei der Fluorierung oder Coextrusion ist bei polaren, flüchtigen Komponenten nur eine unzureichende Barrierewirkung zu verzeichnen. Des Weiteren sind Beschichtungen mit bekannten Polysiloxanen sehr spröde und können bei mechanischer Beanspruchung oder Deformation der Behälter leicht verletzt werden.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung von Barriere oder Permeationsschutzschichten, insbesondere für Kunststoffhohlkörper, zu entwickeln. Die Beschichtungszusammensetzung soll insbesondere zur Herstellung von Schutzschichten zur Vermeidung der Permeation von Geruchsstoffen aus HDPE-Heizöltanks geeignet sein, durch konventionelle Beschichtungstechnologien wie Sprüh- oder Tauchlackierung aufgebracht werden können und bei einer Temperatur < 100°C härtbar sein.

[0009] Diese Aufgabe wird durch eine Beschichtungszusammensetzung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Anwendungen der Beschichtungszusammensetzung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0010] Die Grundidee der Erfindung ist es, eine Beschichtungszusammensetzung anzugeben, die mindestens aromatisches oder cycloaliphatisches Polyepoxid und aminofunktionelle Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid enthält sowie ggf. mit einer vernetzbaren Fluorverbindung modifiziert ist. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Schutzschichtzusammensetzung

- a) 25 bis 80 Gew.-% aromatisches oder cycloaliphatisches Polyepoxid,
- b) 20 bis 75 Gew.-% aminofunktionelles Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, und
- c) 0 bis 5 Gew.-% vernetzbare Fluorverbindung.

[0011] Polyepoxide im Sinne der Erfindung sind organische Verbindungen, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisen. Beispiele dafür sind:

- Bisphenol A – Diglycidether,
- Bisphenol A – Epoxidharze,
- Bisphenol F – Diglycidether,
- Hydrierter Bisphenol A – Diglycidether,
- Phenol-Novolack – Epoxidharze, und
- Kresol-Novolack – Epoxidharze.

[0012] Um eine hohe Netzwerkdicke bei der Härtung zu erzielen, werden vorzugsweise Polyepoxide mit einem Epo-

xiäquivalent von 160 bis 400 verwendet. Um eine gute Mischbarkeit der Komponenten zu erhalten, werden die Epoxide in Lösungsmitteln wie Aceton, Cyclohexanon, Methylethylketon oder Ethylenglykolmonobutylether gelöst, wobei in Abhängigkeit von der Beschichtungstechnologie eine Konzentrationsbereich von 10 bis 50 Gew.-% gewählt wird.

[0013] Die aminofunktionellen Nanopartikel können in an sich bekannter Weise durch Sol/Gel-Technologie hergestellt werden, indem aminofunktionelle Trialkoxysilane hydrolysiert und kondensiert werden. Beispiele für solche Alkoxysilane sind:

Aminopropyltrimethoxysilan,

Aminopropyltriethoxysilan, und

N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan.

[0014] Diese Reaktion wird vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Methoxypropanol, Ethylenglykolmonoethylether oder Ethylenglykolmonobutylether durchgeführt. Mit dieser Technologie werden aminofunktionelle Nanopartikel mit einer Teilchengröße von 0,005 µm bis 0,020 µm erhalten. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, konventionelle Siliziumoxidpartikel durch Behandlung mit Aminoalkyltrialkoxysilanen zu funktionalisieren, wobei bevorzugt eine Ausgangsteilchengröße der Partikel von 0,08 µm bis 0,20 µm gewählt wird.

[0015] Als vernetzbare Fluorverbindungen eignen sich:

Perfluoralkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen,

Perfluorcarbonsäuren,

Fluorpolyethercarbonsäuren,

Fluorpolyethersilane, und

Disilane.

[0016] Beispiele für solche Verbindungen sind:

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n\text{-CF}_2\text{COOH}$

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFO})_n\text{CF}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$



$(\text{EtO})_3\text{Si-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{C})_n\text{CF}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$

[0017] Die Herstellung der Beschichtungslösung erfolgt durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur, wobei das gelöste Polyepoxid vorgelegt wird und unter Rührung die anderen Komponenten zugegeben werden. Um mit der Beschichtungszusammensetzung Schutzschichten mit einer besonders hohen Barrierewirkung zu erzielen, ist vorzugsweise vorgesehen, dass die Mischung aus den Komponenten mindestens drei Stunden reift. Je nach Konzentration kann die Beschichtungslösung ohne Gelierung ein bis fünf Tage aufbewahrt werden.

[0018] Die bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung besteht in der Herstellung von Permeationsschutzschichten, insbesondere auf Kunststoffoberflächen, z. B. von Folien oder Formkörpern. Besonders vorteilhaft hat sich die Beschichtung von Kunststoffhohlkörpern, z. B. Tanks, erwiesen.

[0019] Die Beschichtung der Kunststoffhohlkörper erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, wie beispielsweise Tauch- oder Spritzlackierung. Die Beschichtung kann außen und/oder innen erfolgen. Für eine sehr gute Barrierewirkung wird vorzugsweise eine Trockenschichtdicke von 3 µm bis 30 µm gebildet. Die aufgetragenen Schichten werden ca. 15 min luftgetrocknet und bei 50 bis 95°C gehärtet. Um eine dauerhafte Verankerung der Schutzschicht auf den Kunststoffen zu gewähren, wird bevorzugt, insbesondere bei Polyolefinen, eine Vorbehandlung in Form einer Beflammung, Koronabehandlung, Plasmabehandlung oder Fluorierung durchgeführt.

[0020] Die Permeationsschutzschicht zeichnet sich durch eine sehr gute Barrierewirkung aus und verhindert wirkungsvoll die unerwünschte Freisetzung von flüchtigen Geruchsstoffen aus Kunststoffbehältern. Die geringe Härtungstemperatur ermöglicht es, auch Kunststoffe zu beschichten, die bereits bei 110°C ihre Formbeständigkeit verlieren würden, wie beispielsweise HDPE. Ein weiterer Vorteil besteht in der Elastizität und geringen Schrumpfung der Lackschichten bei der Härtung, so dass auch im Vergleich zu den bekannten Polysiloxanschichten hohe Schichtdicken realisiert werden können. Bei einer Innenbeschichtung verhindern die erfindungsgemäßen Schutzschichten auch unerwünschte Permeation von weichmachenden Stoffen in das Polymermaterial, so dass dadurch die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffhohlkörper erhalten werden. Umgekehrt können sie auch eine unerwünschte Permeation von Weichmachern aus den Kunststoffen wirkungsvoll unterdrücken und so einer Versprödung dieser entgegenwirken. Durch den Einbau von Fluorverbindungen wird zusätzlich eine Antihafteffekt erzielt, die eine leichtere Reinigung von Behältern ermöglicht.

[0021] Die erfindungsgemäßen Schutzschichten werden vorzugsweise bei der Herstellung von Heizöltanks, Kraftstofftanks, Verpackungsmaterialien oder Transportbehälter für Öle, Kraftstoffe oder Lösungsmittel angewendet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung des aminofunktionellen Nanopartikel

[0022] In einem 2-Liter-Glasreaktor, der heizbar und mit einem Rührer versehen ist, werden 800 ml Ethanol und 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Nach Mischung werden dazu innerhalb von 15 min 200 ml Aminopropyltrimethoxysilan dosiert. Die Mischung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und dann bei 50°C acht Stunden gerührt. Es wird eine aminofunktionelle Sol erhalten, das vor Einsatz noch 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert wird.

Beispiel 2

[0023] Eine 0,5-Liter HDPE-Flasche (Wandstärke 1,5 mm), die vorher mit Sauerstoffplasma behandelt wurde, wird durch Tauchbeschichtung außen mit folgender Zusammensetzung beschichtet:

- 5 400 g Bisphenol A-Diglycidether (10 Gew.-%ig in Aceton/Cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 185
300 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

Nach Lufttrocknung erfolgt 45 min Härtung bei 85°C. Es wird eine Trockenschichtdicke von 6,4 µm erhalten.

Beispiel 3

10 [0024] Analog zu Beispiel 2 erfolgt eine Beschichtung durch Tauchlackierung mit folgender Zusammensetzung:

180 g Bisphenol F – Diglycidether (25 Gew.-%ig in Aceton/Cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 160

384 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

Es wird eine Trockenschichtdicke von 8,2 µm erhalten.

Beispiel 4

15 [0025] Analog zu Beispiel 2 erfolgt eine Außenbeschichtung durch Tauchlackierung mit folgender Zusammensetzung:

400 g Novolack-Epoxidharz (10 Gew.-%ig in Aceton/Cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 178

- 20 316 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

Es wird eine Trockenschichtdicke von 5,5 µm erhalten.

Beispiel 5

- 25 [0026] Analog zu Beispiel 2 erfolgt eine Außenbeschichtung durch Tauchlackierung mit folgender Zusammensetzung:

400 g Bisphenol A-Diglycidether (10 Gew.-%ig in Aceton/Cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 190

600 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

1,4 g Fluoropolyethersilan (Fluorolink F 7007, Ausimont) Es wird eine Trockenschichtdicke von 4,5 µm erhalten. Die Schicht besitzt antiadhäsive Eigenschaften. Durch Randwinkelmessung (Krüss G 10) wird ein Randwinkel (Wasser) von

- 30 102° erhalten.

Beispiel 6

[0027] Es erfolgt eine Innenbeschichtung der Flasche durch Befüllung und anschließender Entleerung mit folgender Zusammensetzung:

- 35 360 g Novolack-Epoxidharz (25 Gew.-%ig in Aceton/Cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 204

720 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

Es wird eine Trockenschichtdicke von 8,5 µm erhalten.

Beispiel 7

[0028] Es erfolgt eine Außenlackierung durch Spritzlackierung einer durch Fluorierung vorbehandelten Flasche mit folgender Zusammensetzung:

120 g Novolack-Epoxidharz (10 Gew.-%ig in Aceton/cyclohexanon 3/1) Epoxidäquivalent = 178

- 45 95 ml aminofunktionelle Nanopartikel (Sol gemäß Beispiel 1)

Es wird eine Trockenschichtdicke von 16 µm erhalten.

Beispiel 8

Bestimmung der Barrierewirkung der Schutzschichten

50 [0029] Zur Charakterisierung der Barrierewirkung der aufgetragenen Schutzschichten wird eine Befüllung der Flaschen mit 250 ml Heizöl vorgenommen. Die Flaschen werden mit Metallfolie versiegelt und in 5 Liter luftdicht abschließbaren Metallbehältern bei 40°C vier Wochen gelagert. Die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile aus den Flaschen wird charakterisiert durch Geruchseinschätzung, Gewichtsverlust der Flaschen sowie gaschromatographischer Analyse des Metallbehälterinnenraumes.

[0030] Folgende Ergebnisse werden erhalten:

Probe aus Beispiel	Geruchs- einschätzung (Benotung)	Gewichtsverlust (g/Tag)	GC-Analyse mg/m ³
Ohne Beschichtung	5	0,017	246,4
Fluorierte Flasche	3	0,009	0,59
2	1	0,003	< 0,03
3	2	0,005	0,12
4	1	0,001	< 0,03
5	1	0,003	< 0,03
6	1	0,002	< 0,03
7	1	0,002	< 0,03

Benotung

Note 5 = sehr intensiver Geruch
 Note 3 = wahrnehmbarer Geruch
 Note 2 = kaum wahrnehmbarer Geruch
 Note 1 = kein Geruch

[0031] Die erfindungsgemäßen Schichten der Beispiele 2 bis 7 zeigen eine sehr hohe Barrierewirkung und unterdrücken die Permeation der flüchtigen Geruchsstoffe des Heizöles durch das Kunststoffwandmaterials.

Patentansprüche

- Beschichtungszusammensetzung, insbesondere zur Herstellung von Permeationsschutzschichten für Kunststoffe, die aromatische oder cycloaliphatische Polyepoxide und aminofunktionelle Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid enthält.
- Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, die mindestens eine vernetzbare Fluorverbindung enthält.
- Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, die enthält:
 - 25 bis 80 Gew.-% aromatischen oder cycloaliphatischen Polyepoxid,
 - 20 bis 75 Gew.-% aminofunktionelle Nanopartikel auf Basis von Siliziumdioxid,
 - 0 bis 5 Gew.-% vernetzbare Fluorverbindung.
- Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die aminofunktionellen Nanopartikel durch Hydrolyse und Kondensation von aminofunktionellen Silanen gebildet sind.
- Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Partikelgröße der aminofunktionellen Nanopartikel im Bereich von 0,005 µm bis 3 µm liegt.
- Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das Polyepoxid durch ein Novolack-Epoxid gebildet wird.
- Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung mindestens einer Permeationsschutzschicht auf Kunststoffoberflächen.
- Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Permeationsschutzschichten auf Kunststoffhohlkörpern, insbesondere HDPE-Heizöltanks aus Kunststoff.
- Verfahren zur Herstellung einer Permeationsschutzschicht auf einer Kunststoffoberfläche, bei dem eine Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Sprüh- oder Tauchlackierung auf die Oberfläche aufgebracht wird.

- Leerseite -